

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 906.847

N° 1.338.927

Classification internationale : C 04 b — H 01 m



Compositions thermoélectriques utilisables à hautes températures et leurs applications à la production d'énergie électrique, au refroidissement et à la fabrication d'appareils tels que condensateurs, thermistors, transistors, redresseurs.

Société dite : MONSANTO CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 13 août 1962, à 15^h 49^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 26 août 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 40 de 1963.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention concerne des compositions thermoélectriques perfectionnées qui sont utilisables pour la transformation directe de la chaleur en électricité. Elle concerne aussi des procédés de production de ces compositions. Elle comprend des procédés de production d'énergie électrique, ainsi que de chauffage et de refroidissement à l'aide de ces matières. Elle concerne aussi l'utilisation de matières modifiées à base de bore dans les diélectriques (tels que les condensateurs), les thermistors, les transistors, les redresseurs et dans d'autres applications et dispositifs à semi-conducteurs qui sont utiles dans le domaine de l'électronique.

Bien que les chercheurs s'intéressant aux matières à base de bore connaissent depuis assez longtemps l'utilisation de telles matières dans des thermocouples et des parafoudres dont un ou plusieurs des constituants comprenaient du bore, ces compositions de la technique antérieure, comme celles des thermocouples classiques tels que ceux des types chromel-alumel ou fer-constantan, fournissaient des tensions suffisamment fortes, mais avec des puissances infimes. Ceci est indiqué par l'absence complète d'utilisation des thermocouples de la technique antérieure comme convertisseurs d'énergie ou générateurs de puissance et élément de refroidissement Peltier. L'invention a pour but de réaliser des éléments générateurs de courant et des éléments de refroidissement Peltier exceptionnellement efficaces au moyen d'une composition spéciale de bore contenant du carbone à titre d'impurété.

Les matières thermoélectriques envisagées par l'invention se composent de bore dans lequel se trouvent intimement dispersées des proportions spécifiques de carbone et de certains autres éléments. Ces éléments sont présents dans des proportions inférieures aux proportions stoechiométriques,

du carbure de bore par exemple. La production des présentes combinaisons de bore avec certaines proportions de carbone et d'autres éléments est réalisée par divers moyens décrits ici, comme par pressage à chaud d'un mélange de bore élémentaire avec des proportions voulues des éléments désirés, ou par utilisation de matières progénitrices qui, lors du traitement, se décomposent pour donner du bore, les éléments voulus étant présents pour se combiner avec le bore dans les proportions particulières spécifiées ici. Ainsi, on a trouvé qu'un composé alcoylé du bore tel que le bore-triéthyle peut être décomposé soit seul soit en même temps que le diborane ou un trihalogénure de bore à des températures allant de 600° à 3 000 °C, pour produire un dépôt de bore avec du carbone dans une proportion désirée quelconque. De même, l'utilisation d'halogénures mixtes de bore avec des hydrures ou halogénures décomposables d'éléments d'addition (par exemple d'aluminium, de titane, de fer, de germanium, de silicium, etc.) permet d'obtenir des matières thermoélectriques carbone-bore de compositions exceptionnelles pour diverses applications de production de courant, de chauffage, de refroidissement et comme semi-conducteurs.

C'est aussi un avantage de l'invention que des conducteurs électriques et thermiques capables de fonctionner pendant de longues périodes à des températures supérieures à 1 000 °C en contact avec le bore ont été rendus possibles. Le problème consistant à maintenir des contacts du type ohmique avec le bore a été un obstacle majeur dans le passé pour les chercheurs qui essayaient de déterminer les propriétés thermoélectriques du bore au-dessus de 600 °C. Dans cette invention, on a trouvé que le nickel et divers conducteurs métalliques peuvent être fixés, par le procédé de pressage à chaud

décrit ici en même temps que d'autres, à des objets de forme pressés en bore pur ou dopé (c'est-à-dire contenant des impuretés volontaires) pour donner des ensembles capables de fonctionner à de très hautes températures, par exemple au-dessus de 1 000 °C, dans l'air et dans d'autres milieux. Dans l'air on a constaté que les compositions de l'invention sont modifiées aux hautes températures, en ce qu'il se forme sur la surface du bore dopé une pellicule protectrice qui le protège contre une oxydation supplémentaire. Un mince revêtement d'une matière céramique non conductrice comme la matière dite « Sauereisen », la porcelaine, l'alumine pulvérisée au chalumeau, etc., peut aussi être utilisé pour protéger à la fois les conducteurs électriques et les éléments de bore dopé. On a trouvé que les composés et éléments du groupe constitué par le nickel, le cuivre, l'or, l'argent, le vanadium, le niobium, le titane, le tantale, le carbone, le silicium et le glucinium conviennent particulièrement bien pour former des conducteurs à faible résistance à haute température (600-1 000 °C) avec les matières à base de bore. Pour les températures supérieures à 1 000 °C, les matières suivantes sont particulièrement utiles : vanadium, niobium, titane, tantale, carbone, tungstène et glucinium.

En général, le second constituant qui se trouve en contact électrique et thermique, par exemple à la jonction chaude avec le premier élément de bore modifié au carbone, est choisi parmi le carbone, le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le cobalt, le fer, le rhénium, le vanadium, le tungstène, le molybdène, le hafnium, le niobium, le titane, le tantale, le glucinium et les oxydes, borures, carbures, siliciures et nitrures de nickel, cobalt, fer, rhénium, vanadium, hafnium, niobium, titane, tantale, tungstène, molybdène et glucinium.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le second élément est caractérisé par une conductivité électrique et une conductivité thermique qui sont au moins égales aux conductivités électrique et thermique, respectivement, de l'élément bore-carbone précité. Pour l'utilisation de la combinaison génératrice de courant du premier et du second élément décrits ici, divers moyens tels que des fils métalliques, des tiges, des barres et d'autres conducteurs connectent électriquement les éléments respectifs à un circuit extérieur.

C'est un avantage de l'invention que les matières à base de bore, par exemple bore-carbone comme matière binaire, bore-carbone-aluminium et bore-carbone-silicium comme matières ternaires types et bore-carbone-glucinium-phosphore comme matière quaternaire type, sont utilisables comme matières thermoélectriques, par exemple pour obtenir de l'électricité à partir de sources de chaleur, au-dessus de 1 000 °C, bien au-dessus de la limite supérieure

des températures d'utilisation des matières classiques telles que les phosphures d'indium et d'arsenic et les sélénures et tellures de plomb ou de bismuth.

La description qui va suivre en regard du dessin annexé, donné à titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée, les particularités qui ressortent tant du dessin que du texte faisant, bien entendu, partie de ladite invention.

La figure 1 montre le coefficient de Seebeck d'une composition de bore modifié au carbone conforme à l'invention, comparé à celui d'autres matières thermoélectriques pour le même intervalle de températures.

Les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7 représentent divers dispositifs générateurs thermoélectriques.

La figure 8 représente un circuit électrique comportant plusieurs éléments.

La figure 9 montre comment la résistivité de la composition carbone-bore varie avec la teneur en carbone et la température.

La figure 10 montre l'effet de la teneur en carbone sur le coefficient de Seebeck à diverses températures.

La figure 11 montre l'utilisation des matières carbone-bore dans un dispositif à condensateurs pour commande à distance.

La figure 12 illustre l'utilisation des matières carbone-bore dans les thermistors.

La figure 13 montre l'utilisation des matières carbone-bore à des fins de redressement.

La figure 14 montre l'utilisation des matières carbone-bore dans des applications aux transistors.

La figure 15 montre l'utilisation des matières carbone-bore pour transformer la chaleur en énergie électrique, et la figure 8 à des fins de refroidissement, dans le traitement du phosphore.

La figure 16 montre comment la teneur en carbone agit sur le facteur Z ou facteur de mérite du bore dopé au carbone à diverses températures.

La figure 17 montre l'effet de la teneur en carbone sur la conductivité thermique de la matière thermoélectrique carbone-bore pour plusieurs températures.

Dans le mode de réalisation de l'invention où on utilise les matières carbone-bore comme matières thermoélectriques, les présentes combinaisons de carbone-bore avec le silicium, l'aluminium, le glucinium, le magnésium, le germanium, l'étain, le phosphore, le titane, le zirconium, le hafnium, le cobalt, le manganèse et les terres rares du type 4f sont avantageusement utilisées. Ces combinaisons sont caractérisées par une stabilité exceptionnellement grande du coefficient de Seebeck aux températures élevées comme indiqué, par exemple, sur la figure 1, où l'effet thermoélectrique (coefficient de Seebeck, S) est reporté en fonction de la tempé-

rature pour une matière carbone-bore typique additionnée de 0,1 % en poids de silicium, avec 15 % en poids de carbone, ce coefficient étant comparé à celui du sélénure de plomb (élément 2) et à celui du phosphure d'indium et d'arsenic (élément 3) comme exemples représentatifs des meilleures matières de la technique antérieure. D'après ces courbes, on constate que la matière carbone-bore additionnée de silicium prise ici comme exemple est utilisable comme substance génératrice d'énergie thermoélectrique à des températures très supérieures à celles auxquelles on peut utiliser les compositions génératrices thermoélectriques du type métallique classique. Par exemple, le phosphure d'indium a été étudié comme matière génératrice d'énergie électrique à haute température, mais cette matière s'est révélée inefficace aux températures dépassant 800 °C. Au contraire, les présentes matières peuvent servir de matières génératrices thermoélectriques efficaces à des températures aussi basses que 400 °C et elles sont particulièrement utilisables aux températures supérieures à 1 000 °C. Les présentes matières peuvent donc être utilisées dans des dispositifs générateurs d'énergie montés dans l'échappement de moteurs, sur les surfaces d'empennage, des ailes et du nez des projectiles et des fusées, dans des revêtements intérieurs de réacteurs atomiques, dans des cheminées d'évacuation de réacteurs chimiques, dans des éléments de traitement du pétrole, etc. Ainsi, en utilisant une combinaison thermoélectrique à base de carbone-bore conforme à l'invention dans la paroi d'un réacteur à énergie atomique ou dans divers types de réacteurs chimiques, on constate que l'extraction de la chaleur par cette matière sert à produire de l'électricité qui est utilisable pour la production d'énergie immédiatement disponible et aussi pour refroidir les parois de ces appareils. Il est bien connu qu'il existe de nombreux problèmes dans les domaines chimiques, nucléaire et des engins spatiaux où il est avantageux de refroidir les parois et les cheminées d'évacuation des réacteurs chimiques et nucléaires de préférence par des moyens autres que les systèmes à liquides ou à gaz classiques. Il est possible grâce à la présente invention, en utilisant les compositions carbone-bore, de réaliser en même temps une production d'énergie et un refroidissement sûr des revêtements intérieurs de réacteurs chimiques et des cheminées d'évacuation des gaz, des chambres et des tuyères d'éjection des fusées, des surfaces chaudes et des paliers des engins spatiaux.

Les présentes matières constituent donc un dispositif électronique à l'état solide permettant d'abaisser les températures des revêtements intérieurs de réacteurs, réduisant ainsi l'utilisation de liquides et de gaz qui peuvent être dangereusement volatils dans ces applications. Les dispositifs de

refroidissement à l'état solide conformes à l'invention permettent aussi la mise en place d'éléments de refroidissement de formes spéciales, en particulier à des endroits critiques et difficiles à refroidir comme dans les réacteurs chimiques, les paliers mécaniques chauds ou les dispositifs électroniques à haute température. Un autre avantage de l'utilisation de ces dispositifs de refroidissement à l'état solide est qu'ils permettent un contrôle sans heurts des températures, à réglage automatique et à actionnement automatique, qui réduit au minimum les contraintes thermiques et l'entretien des revêtements intérieurs des parois et permet de réduire au minimum l'emploi d'instruments à des fins de contrôle. De plus, il y a lieu de remarquer qu'il n'existe pas d'organes mobiles et que les exigences d'entretien sont faibles quand on utilise ces matières.

Les éléments individuels générateurs thermoélectriques et aussi les éléments de refroidissement à l'état solide utilisés dans la présente invention utilisent des éléments thermoélectriques à base de la matière carbone-bore précitée, où le carbone est présent dans la structure cristalline du bore. La proportion de carbone est comprise en général entre 6,5 % et 17 % en poids pour former un élément. De préférence, la proportion de carbone dans le bore est comprise entre 7 % et 16 % en poids, et en particulier entre 8 % et 14 % pour former les éléments thermoélectriques les plus efficaces. Ces éléments sont constitués de la matière carbone-bore réunie à des conducteurs électriques à forte conductivité par des méthodes de fusion sous pression et de pressage à chaud. Un exemple d'une telle matière constituant un conducteur électrique est le graphite, l'une des formes du carbone. Cet élément thermoélectrique peut être utilisé tel quel, par exemple sous forme de cylindres concentriques extérieur et intérieur de carbone en contact avec un cylindre concentrique intermédiaire de la matière carbone-bore, comme on le voit sur la figure 5. Une variante consiste à joindre des éléments carbone-bore en forme de plaques à des contacts en carbone ou à d'autres contacts conducteurs dans une structure en sandwich comme représenté sur les figures 2 et 3. Des jonctions multiples peuvent être réalisées par des moyens classiques en utilisant des éléments concentriques et/ou du type en sandwich réunis par des connexions électriques en série ou en parallèle. Des objets de diverses formes, par exemple des chemises intérieures pour cheminées d'évacuation à haute température de réacteurs atomiques, peuvent être réalisés de cette manière. A cet égard, la stabilité thermique et chimique de la combinaison carbone-bore est d'une utilité particulière. Un vase pour réactions chimiques peut aussi, par exemple, être muni d'éléments thermoélectriques du type en sandwich ou du type con-

centrique formés de matières génératrices thermo-électriques carbone-bore.

Exemple 1. — Comme on le voit sur la figure 5, la matière 61 à base de bore est jointe à une matière conductrice 62, 63 qui est, par exemple, du carbone, du nickel ou de l'oxyde de glucinium. La matière conductrice intérieure 62 est jointe au revêtement intérieur 69 (d'un type réfractaire ou d'un type conducteur métallique) ou l'élément 62 peut servir lui-même de revêtement intérieur. Par exemple, le carbone, le nickel et les oxydes de glucinium constituent d'excellents revêtements résistant à la corrosion pour les réacteurs chimiques. De plus, ces matières ont des conductivités thermiques et électriques avantageuses à cet égard.

Sur la figure 5, les lignes 64 et 65 représentent les jonctions des couches conductrices 62 et 63, respectivement, avec l'élément à base de bore 61. Les éléments 66 et 67 sont les conducteurs électriques reliant les couches 62 et 63, respectivement, aux circuits extérieurs A et B.

Il est souvent avantageux d'utiliser plusieurs éléments individuels en série ou en parallèle. Dans ce cas, un isolateur thermique et électrique 68 est monté entre les parties individuelles.

Les éléments thermoélectriques en matières à base de bore peuvent être utilisés pour former la paroi de réacteurs, ou des éléments en ces matières peuvent être encastrés à une profondeur convenable au-dessous de la surface de la paroi. La matière à base de bore peut être placée en contact avec la paroi intérieure du récipient par des moyens mécaniques ou elle peut être déposée, par exemple, par un dépôt en phase vapeur. Ainsi, on obtient une combinaison générateur-élément de refroidissement faisant partie d'un récipient pour réactions chimiques. Quand l'élément de la figure 5 utilisant les matières précitées est soumis à la chaleur à la jonction intérieure 64 de la matière à base de bore 61 et que sa jonction extérieure 65 est refroidie, de l'énergie électrique est produite par l'élément, qui peut être utilisé comme source d'énergie électrique (partie A). Cette production d'énergie électrique absorbe de la chaleur à travers la surface intérieure chaude 69 de la paroi du réacteur, la refroidissant ainsi. La puissance ainsi produite dans la partie A peut être utilisée pour fournir l'énergie d'actionnement d'un élément de refroidissement thermo-électrique séparé B, ou les éléments générateur d'énergie et de refroidissement peuvent être réalisés sous forme d'un ensemble combiné. On obtient un contrôle automatique de la température quand la section de refroidissement B est placée en amont (ou près de la partie la plus chaude du réacteur) par rapport à la section A génératrice d'énergie. Diverses combinaisons d'éléments thermoélectriques, avec des dispositifs de commutation électrique convenables, peuvent être utilisées uniquement pour la

production d'énergie ou pour le refroidissement ou pour n'importe quelles combinaisons de production d'énergie et de refroidissement.

Une capacité de refroidissement supplémentaire peut utiliser de l'énergie auxiliaire provenant d'une source extérieure comme on le voit, par exemple, sur la figure 8, où la source d'énergie 99 peut être polarisée de façon à fournir un courant de sens opposé au courant I_{91} ou de même sens que lui, formant un courant combiné $I_{91} + I_{99}$, comme on le désire. Il va de soi qu'en inversant le sens du courant dans un élément de refroidissement thermoélectrique connecté à une source d'énergie extérieure, on peut aussi réaliser le chauffage des parois du réacteur avant le démarrage ou préchauffer les corps réactifs.

Les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7 illustrent des modes de réalisation plus particuliers de l'invention donnés à titre d'exemples.

Exemple 2. — La figure 2 représente un élément thermoélectrique de production d'énergie dans lequel la matière carbone-bore (élément 21) contenant environ 12 % en poids de carbone dispersé dans la matrice de bore en même temps que des éléments additionnels supplémentaires, est jointe à des conducteurs électriques 20 et 23. Ces conducteurs ou jonctions peuvent être des métaux et des composés conducteurs de l'électricité classiques comme le nickel ou l'oxyde de glucinium. La jonction est réalisée en fondant le métal ou le composé dans la matière carbone-bore, ou en appliquant la matière thermoélectrique 21 sur les faces 24 et 25 par pulvérisation (par exemple au chalumeau ou sous forme de plasma) ou par placage (sous vide ou à la pression atmosphérique, de préférence en atmosphère inerte), après quoi on réalise par fusion ou par pression le contact entre les matières 20 et 23 et les faces 24 et 25, respectivement. Les contacts avec les circuits extérieurs sont ensuite réalisés par des moyens classiques, par exemple en brasant, soudant ou fixant par pressage les conducteurs des circuits extérieurs aux conducteurs 26 et 27. Pour obtenir un courant électrique à partir de l'élément thermoélectrique 21, une extrémité 20 de cette matière carbone-bore est chauffée par une source de chaleur 20A, tandis que l'autre extrémité 23 est refroidie. Ceci produit une différence de température entre les deux faces 24 et 25, et il en résulte que le conducteur 20 se charge positivement (carbone-bore seulement, ou avec certaines matières d'addition) ou négativement, suivant les matières ajoutées au carbone et au bore. Le recueil des charges positives et négatives sur les faces 24 et 25 produit de l'énergie électrique, c'est-à-dire un courant et une tension de puissance appréciable qui, quand on connecte les conducteurs 26 et 27 à des charges extérieures 28 et 29 par l'intermédiaire d'interrupteurs 10, peut fournir un travail utile. Avec un élément 21 ayant 1 cm² de section et

0,3 cm de longueur fonctionnant entre 1 500 °C et 500 °C et avec un facteur de mérite Z de $0,42 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$, on obtient une puissance de sortie de 6,7 W.

Des dispositifs thermoélectriques générateurs d'énergie très utilisables sont également obtenus quand on utilise des compositions carbone-bore contenant des additions. Quand on utilise comme addition le glucinium élémentaire, l'extrémité chaude est en général chargée positivement, car la combinaison carbone-bore-glucinium (proportion en poids 7,0 - 86 - 7) agit comme une matière génératrice du type n . La puissance de sortie obtenue dans ce cas est même supérieure à celle du cas qui vient d'être décrit. Le fait qu'on dispose de matières carbone-bore du type n et du type p permet une grande souplesse dans la conception et dans les conditions d'utilisation des générateurs thermoélectriques formés de ces compositions.

En plus de l'utilisation directe décrite ci-dessus de la matière thermoélectrique carbone-bore, un autre domaine d'application concerne des combinaisons de ce produit exceptionnel à haute température avec des matières thermoélectriques pour températures plus basses.

Exemple 3. — La figure 3 représente un générateur d'énergie thermoélectrique dans lequel une matière carbone-bore pour hautes températures désignée par la référence 31 (contenant 15 % en poids de carbone) est connectée thermiquement et électriquement en série avec des matières thermoélectriques pour températures plus basses 41 (par exemple, le phosphore d'indium et d'arsenic), 42 (tellure de plomb) et 43 (sélénure de bismuth). En réglant l'épaisseur de ces matières typiques 41, 42 et 43 ainsi que celle du produit carbone-bore, le gradient thermique à travers chaque matière peut être contrôlé et on peut lui donner la valeur optimale. Dans ce dispositif, on peut utiliser la meilleure efficacité de chaque matière. Sur la figure 3, qui représente en coupe le dispositif thermoélectrique, la chaleur 32 provenant d'une source de combustion, la chaleur perdue d'une réaction chimique, ou la chaleur provenant de sources nucléaires ou autres (par exemple du soleil) est dirigée à travers le conducteur 47 vers la jonction chaude 34. En utilisant des métaux ou composés réfractaires (par exemple le nickel métallique, de préférence des métaux résistant à la chaleur, ou de l'oxyde de béryllium) pour former l'élément 47, on peut utiliser des sources de chaleur ayant une température très supérieure à 1 000 °C pour chauffer la jonction 34. En raison de la faible conductivité thermique de la matière carbone-bore, la température à la jonction 46 entre les matières 31 et 41 peut être maintenue à une température avantageuse plus basse (par exemple de 500 à 600 °C comme indiqué par la courbe de la figure 1 entre la tempé-

rature et le coefficient de Seebeck) à laquelle la matière 41 (par exemple du phosphore d'indium et d'arsenic) fonctionne très efficacement. De même, en réglant l'épaisseur de la couche de matière 41, la température à la barrière 46 entre les matières 41 et 42 peut être abaissée à une valeur encore plus faible (par exemple 350 °C environ) pour laquelle le tellure de plomb ou une matière similaire fonctionne avec la meilleure efficacité. Enfin, le conducteur 33, consistant en un cylindre creux central de forte conductivité thermique et électrique, est partiellement rempli d'un liquide condensable (par exemple d'eau, de mercure, etc.). Ce liquide condensable maintient une température à peu près constante pour la jonction 35b par évaporation de vapeur du liquide 44. La vapeur se condense sur les parties supérieures refroidies (par radiation, conduction et/ou convection) du conducteur 33 ainsi que sur la surface 45 et sur les parois latérales, cédant ainsi de la chaleur à la partie 33, munie d'ailettes ou refroidie autrement, de l'élément générateur. Des barrières de diffusion 46, par exemple en nickel, en cuivre, en nitrure de bore ou en d'autres matières, empêchent la migration du bore ou des additions d'une couche dans l'autre.

Exemple 4. — Des compositions carbone-bore avec divers éléments ou combinaisons d'éléments qui sont utilisables à haute température pour la production d'énergie thermoélectrique et à des fins de refroidissement sont présentées ci-après. Ces mêmes compositions sont également utilisables pour d'autres applications et dispositifs à semi-conducteurs, par exemple des condensateurs, des diélectriques, des thermistors, des transistors et des redresseurs. Dans ce tableau x représente les pourcentages en poids des éléments d'addition pour la limite inférieure, la limite supérieure et l'intervalle préféré des teneurs. Pour la colonne intitulée « exemple », y représente le pourcentage en poids de carbone tel que spécifié dans les intervalles ci-dessus, soit en gros entre 6,5 et 17 %, et z représente le pourcentage en poids des autres additions. Par exemple, dans la première ligne horizontale du tableau 1, la matière BC_yLi_z a la formule limite $\text{BC}_y\text{Li}_{0,18}$.

(Voir tableau I, page 6)

Dans ce groupe des additions ou dopants qui peuvent être combinés isolément ou en combinaison avec le carbone et le bore, les éléments préférés, comme spécifié ci-dessus, sont les suivants : silicium, aluminium, glucinium, magnésium, germanium, étain, phosphore, titane, zirconium, hafnium, cobalt, manganèse et les terres rares du type 4f.

Toutefois, l'invention prévoit aussi certains autres éléments, comme indiqué au tableau I, avec des proportions particulières, tant en ce qui concerne les limites larges que les limites étroites. Ainsi, un

TABLEAU I

Période	Groupe	Pourcentages en poids			Exemples
		Limite inférieure	Limite supérieure	Intervalle préféré des teneurs	
1.....	A	1×10^{-13}	18	1×10^{-6} à 15	BC _y Li _x .
	B	1×10^{-13}	20	1×10^{-6} à 18	BC _y Ag _x , BC _y Au _x .
2.....	A	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Zn _x .
	B	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Ca _x , BC _y Sr _x .
3.....	A	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Al _x , BC _y Ga _x , BC _y In _x .
	B ⁽¹⁾	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y RE ⁽¹⁾ , BC _y Y _x , BC _y Ac _x .
4.....	A	1×10^{-13}	19	1×10^{-6} à 18	BC _y Si _x , BC _y Ge _x , BC _y Sn _x , BC _y Pd _x .
	B	1×10^{-13}	20	1×10^{-6} à 18	BC _y Ti _x , BC _y Zn _x , BC _y Hf _x .
5.....	A	1×10^{-13}	20	1×10^{-6} à 18	BC _y P _x , BC _y Sb _x , BC _y As _x , BC _y Bi _x .
	B	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y V _x , BC _y Nb _x , BC _y Te _x .
6.....	A	1×10^{-13}	20	1×10^{-6} à 18	BC _y S _x , BC _y Se _x , BC _y Te _x , BC _y Po _x .
	B	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Cr _x , BC _y Mo _x , BC _y W _x .
7.....	B	1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Mn _x , BC _y Re _x .
8.....		1×10^{-13}	25	1×10^{-6} à 20	BC _y Co _x , BC _y Fe _x , BC _y Ni _x , BC _y Ru _x , BC _y Ir _x , BC _y Pd _x .

⁽¹⁾ RE comprend les séries des lanthanides et des actinides.

classement des additions par groupes périodiques suivant les proportions préférées dans lesquelles ils sont présents est le suivant :

- 1×10^{-6} à 15 % en poids pour le groupe I A;
- 1×10^{-6} à 18 % en poids pour les groupes I B, IV A, IV B, V A, VI A;
- 1×10^{-6} à 20 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII.

Les limites larges des intervalles sont les suivants :

- 1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A;
- 1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A;
- 1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A;
- 1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII.

Des combinaisons de deux ou plusieurs additions avec le carbone et le bore sont également utilisables comme matières génératrices d'énergie thermoélectrique à haute température et matières de refroidissement Peltier.

Les compositions utilisables de ces combinaisons sont régies par les limitations ci-dessus pour les éléments individuels, qui doivent être présents dans des proportions supérieures à 1×10^{-13} % en poids, mais avec un total ne dépassant pas 48 % en poids, à l'intérieur duquel on peut faire varier les proportions des additifs du tableau I.

Dans un mode de réalisation de l'invention, un élément générateur d'énergie thermoélectrique segmenté est formé de quatre segments thermoélectriques différents : les éléments 31, 41, 42 et 43, qui peuvent aussi être représentés par la figure 3. Ces segments consistent en compositions carbone-bore dopées qui sont assemblées en un corps unitaire. Par exemple, dans une structure comme celle représentée sur la figure 3, l'élément 31 est formé de 10 % en poids de carbone dans le bore auquel on a ajouté 0,1 % en poids de silicium; l'élément 41 est formé de 11 % en poids de carbone dans le bore, additionné de 0,2 % en poids de silicium et 0,05 % en poids de titane; l'élément 42 comprend 12 % en poids de carbone dans le bore auquel on a ajouté 5 % en poids de germanium et l'élément 43 est constitué de sélénure de plomb du type à facteur Z élevé. Quand on fait fonctionner cet élément à des températures de 1 300 °C à la jonction chaude (élément 34) et 110 °C à la jonction froide (élément 35), l'élément produit 8 W par cm² de section perpendiculaire au flux vertical de chaleur allant de l'élément 47 à l'élément 33.

Ces éléments à segments ou en cascade sont réalisés en insérant un élément conducteur chaud 47, formé d'un alliage typique résistant à la chaleur qui comprend 76 % en poids de fer, 23 % en poids de chrome et 5 % en poids d'aluminium dans une

matrice en graphite revêtue intérieurement de nitrure de bore, puis en chargeant au-dessus de l'élément 47 une quantité suffisante d'un mélange en poudre réalisé mécaniquement de 10 % en poids de carbone dans du bore, plus 0,1 % en poids de silicium. Un plongeur mâle comprime mécaniquement ce mélange en poudre au-dessus de l'élément 47. Ensuite, une mince couche de nickel en poudre est placée au-dessus de l'élément 47, et cette poudre est comprimée par une course du plongeur pour former un élément 46 servant de barrière. Ensuite, la composition pulvérulente mentionnée précédemment pour l'élément 41 est placée au-dessus de l'élément 46 mentionné en dernier lieu, et cette matière est comprimée par une course du plongeur. Un second élément 46 servant de barrière, constitué de nickel en poudre, est alors formé au-dessus de l'élément 41 en répétant l'opération qui a servi à former l'élément 46 mentionné ci-dessus. Le troisième segment thermoélectrique, l'élément 42, est formé en chargeant la composition pulvérulente précitée destinée à cet élément au-dessus de la dernière barrière de diffusion et en répétant l'opération de compression. Ensuite, les trois éléments formés de carbone et de bore dopés, les barrières et le conducteur chaud, sont mis sous forme d'un élément unitaire en plaçant l'ensemble, alors qu'il est toujours dans la matrice en graphite, dans un dispositif à bobine d'induction. L'ensemble précité des éléments 47, 31, 41, 42, 43 et 46 est alors chauffé à une température d'environ 1 250 °C et maintenu sous une pression de 175 kg/cm² pendant trente minutes. Ensuite, l'ensemble compact des éléments 31, 41 et 42 est refroidi, toujours dans la matrice en graphite, et placé sous une trémie qui charge du sélénure de plomb en poudre au-dessus de l'ensemble précité formé des segments thermoélectriques et des barrières. Le sélénure de plomb en poudre est ensuite comprimé à la température ambiante sous une pression de 280 kg/cm² pendant une période de dix minutes, après quoi le nouvel ensemble unitaire comprenant quatre éléments thermoélectriques segmentés, trois barrières et un conducteur chaud est enlevé de la matrice et recouvert d'un ciment d'argent. L'élément 33, l'élément

à jonction froide qui est refroidi par évaporation du fluide 44, est ensuite fixé à l'ensemble précité de plusieurs couches thermoélectriques segmentées au moyen de plusieurs boulons à genouillère en alliage pour hautes températures munis de capuchons à ressorts qui compriment l'élément 33 au-dessus de l'ensemble des éléments 47, 31, 41, 42, 43 et 46.

Des dispositifs similaires constitués de plusieurs éléments thermoélectriques en cascade avec ou sans barrières de diffusion entre les éléments segmentés sont produits en comprimant les segments thermoélectriques individuels dans des matrices distinctes à des températures et sous des pressions assez élevées, par exemple à 2 000 °C et sous 105 kg/cm² pour l'élément 31, à 1 800 °C et sous 134 kg/cm² pour l'élément 41, à 650 °C et sous 350 kg/cm² pour l'élément 42 et à 50 °C et sous 387 kg/cm² pour l'élément 43. Les barrières de diffusion, ou éléments 46, sont ensuite formées en plaçant un segment thermoélectrique ou élément 31, dans une matrice, en chargeant entre les segments les métaux ou composés en poudre devant former les éléments 46, comme le nickel, le molybdène et le tungstène, et en comprimant ensuite à chaud plusieurs segments et éléments formant barrière au moyen d'une seule course d'un plongeur mâle. Des jonctions de qualité supérieure pour les éléments individuels de ce type de générateur d'énergie sont également obtenues par d'autres procédés, par exemple en chargeant par gravité tous les éléments pour former le dispositif de la figure 3 et en réunissant les divers éléments par brasage à l'argent ou au moyen de diverses matières de brasage similaires.

Exemple 5. — On a constaté que la plupart des combinaisons d'éléments, composés et alliages qui donnent de forts coefficients de Seebeck et engendrent des tensions élevées ne présentent pas en général de bonnes propriétés de production d'énergie. Il est évident d'après la relation connue suivante concernant le rendement thermique des dispositifs thermoélectriques qu'en plus d'un fort coefficient de Seebeck, il est nécessaire d'utiliser des matières ayant de faibles conductivités électriques et thermiques :

$$(I) \quad \text{Rendement d'un dispositif thermoélectrique} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{[1 + Z(T_{av})]^{1/2} - 1}{[1 + Z(T_{av})]^{1/2} + \frac{T_c}{T_h}}$$

où, pour un dispositif générateur de puissance typique de l'invention comme celui représenté sur la figure 2 :

T_h = température de la jonction chaude, élément 24;

T_c = température de la jonction froide, élément 25;

T_{av} = température absolue moyenne de T_h et T_c ;

$Z = S^2/\rho K$ = facteur de mérite;

S = coefficient de Seebeck de l'élément 21;

ρ = résistivité électrique de l'élément 21;

K = conductivité thermique de l'élément 21.

D'après la relation précédente, il est évident aussi qu'il est très désirable d'utiliser des matières qui permettent un fonctionnement avec une forte différence de température entre la jonction chaude, élément 24 de la figure 2, et la jonction froide, élément 25. En général, il n'est pas possible d'utiliser

la jonction froide à des températures sensiblement inférieures à la température ambiante ou à celle obtenues en refroidissant par l'eau. Il est très souhaitable d'utiliser des matières génératrices d'énergie thermoélectrique qui fonctionnent d'une façon satisfaisante à la plus haute température possible. Le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique pour la plupart des matières thermoélectriques de la technique antérieure ont tendance à diminuer avec la température. De plus, ainsi qu'il résulte de la technique antérieure, il existe des limites étroites spécifiques pour la composition des matières thermoélectriques qui produisent les thermocouples les plus efficaces et les plus intéressants, comme représenté par les intervalles spécifiques et étroits des compositions utilisées pour les thermocouples chromel-alumel, cuivre-constantan et autres thermocouples courants.

La manière suivant laquelle le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique (ρ) et la résistivité des matières carbone-bore de l'invention varient avec la teneur en carbone (de 0,5 à 22 % en poids) et la température (de 600 à 1 500 °C) est représentée sur les figures 9, 10 et 17, respectivement. Il est nécessaire d'obtenir les résultats représentés sur ces figures afin de déterminer les facteurs de mérite ($S^2/\rho K$) relatifs et les possibilités de production d'énergie de dispositifs à base de matières carbone-bore couplées avec des matières de jonction conductrices de la chaleur et de l'électricité. Il était précédemment impossible de prévoir d'après la composition, la tension et/ou la résistivité électrique des matières carbone/bore, quelles seraient les possibilités de production d'énergie d'un dispositif comprenant des matières à base de bore.

Ceci était dû en grande partie au fait que la structure complexe du bore et des matières carbone-bore à l'état solide rendait impossible de calculer une valeur sûre pour la conductivité thermique de cette matière, en particulier quand ces matières devaient être utilisées à des températures élevées. De plus, l'utilisation dans la technique antérieure

de proportions notables de carbone dans le bore pour former des parafoudres, qui ont toujours été connus comme exigeant une forte résistance électrique, est contraire à la découverte de l'invention selon laquelle on obtient de très faibles résistivités électriques pour les proportions de carbone dans le bore correspondant aux intervalles spécifiés ici. Les parafoudres exigent une forte résistance.

L'invention montre que les matières carbone-bore de compositions comprises dans des intervalles spécifiques et étroits, et aussi de telles matières additionnées de certains éléments et composés, donnent des propriétés exceptionnelles de production d'énergie sur un large intervalle de températures, en particulier à de très hautes températures. Par exemple, sur la figure 16, on a porté les facteurs Z ou facteurs de mérite de matières carbone-bore conformes à l'invention en fonction de la teneur en carbone sur un large intervalle de températures, de 600 à 1 500 °C. Comme, ainsi que le montre l'équation (I), le rendement de production d'énergie pour un dispositif est en relation étroite avec le facteur de mérite ($S^2/\rho K$), cette représentation de Z en fonction de la teneur en carbone de la matière carbone-bore représente aussi les possibilités relatives de production d'énergie des matières carbone-bore. Ainsi, la figure 16 montre que des facteurs de mérite exceptionnellement forts, et donc des productions d'énergie exceptionnellement fortes, sont obtenues à partir d'un dispositif utilisant une matière carbone-bore avec une proportion de carbone comprise dans l'intervalle préféré de 6,5 % à 17 % en poids, en particulier entre 7 % et 16 % en poids et tout particulièrement entre 8 % et 14 % en poids. Un exemple des possibilités relatives de production d'énergie de dispositifs basés sur une structure type comme celle représentée sur la figure 2 et diverses compositions de matières thermoélectriques carbone-bore couplées par exemple à un métal à base de tungstène sur la jonction électrique et thermique chaude (1 500 °C) et à un métal à base de nickel sur la jonction froide (27 °C) est présenté dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II

Pourcentages en poids	Composition typique de l'invention	Compositions non conformes à l'invention	
	11 % de C 89 % de B	5 % de C 95 % de B	18,4 % de C (B.C)
Coefficient de « Seebeck », microvolts.°C.....	320	305	266
Facteur Z, $10^{-3}/^{\circ}\text{C}$	0,78	0,190	0,022
Énergie électrique de sortie pour une entrée de chaleur équivalant à 100 watts à 1 500 °C, watts.....	18,7	6,06	0,157
Rapports entre les puissances de sortie.....	3,08	1,00	0,026

Les résultats ci-dessus montrent qu'une amélioration de 300 % est obtenue pour la production d'énergie par les dispositifs et les compositions de l'invention, par rapport à des dispositifs utilisant des compositions non conformes à l'invention.

De plus, on a trouvé que de fortes valeurs sont obtenues pour les facteurs de mérite et les possibilités de production d'énergie de dispositifs à base de matières ternaires ou quaternaires à base de carbone et de bore, comprenant de 6,5 à 18 % en poids de carbone et contenant une ou plusieurs additions dans les proportions spécifiées au tableau I de l'exemple 4. Par exemple, dans un dispositif typique tel que celui représenté sur la figure 2, avec un élément thermoélectrique 21 formé d'une matière ternaire comprenant 10 % en poids de carbone, 88 % en poids de bore et 2 % en poids de cérium, on obtient 4,5 W par cm² de section de l'élément 21 quand on opère avec une différence de température de 1 150 °C entre les éléments de jonction 24 et 25. Un autre exemple des grandes possibilités de production d'énergie des matières et dispositifs de l'invention résulte du fonctionnement d'un dispositif tel que celui représenté sur la figure 2 dans lequel l'élément 21 est formé d'une matière quaternaire comprenant 12 % en poids de carbone, 85,6 % en poids de bore, 0,9 % en poids de silicium et 1,5 % en poids de titane. Quand on fait fonctionner ce dispositif avec une différence de température de 1 450 °C entre les éléments de jonction 24 et 25, le dispositif produit 8,5 W par centimètre carré de section de l'élément 21.

Exemple 6. — Un dispositif de commande à distance utilisant la présente matière carbone-bore avec 9 % en poids de carbone est représenté sur la figure 11. L'un des avantages de l'utilisation de la matière selon l'invention est qu'aucun organe mécanique ou mobile n'est nécessaire pour modifier l'impédance du circuit électrique du dispositif de commande. Par exemple, quand on utilise une matière contenant 12,5 % en poids de carbone dans le bore, l'élément 71 de la figure 6 ou l'élément 81 de la figure 7 pour former le condensateur, l'élément 130 de la figure 11, on constate qu'on peut modifier la capacité d'un tel élément par un facteur 75 en faisant simplement varier la fréquence de la source de tension de 100 cycles par seconde à 100 000 cycles par seconde. Ici, l'élément 121 représente un dispositif envoyant un signal radio-électrique au moyen d'une antenne 125 transmettant l'énergie radio-électrique 127 à un dispositif récepteur 121 qui consiste, en un poste récepteur 120 comprenant une antenne réceptrice 126 connectée à un circuit récepteur classique dans lequel l'élément ou condensateur carbone-bore 130 de l'invention, également représenté sur la figure 6, est connecté par des conducteurs 131 de façon que l'énergie

radio-électrique transmise élève ou diminue la tension de polarisation appliquée aux bornes du condensateur carbone-bore 130. La variation de la fréquence de la tension appliquée aux bornes du condensateur 130 modifie la constante diélectrique de cette matière, faisant ainsi varier la capacité de la matière carbone-bore 130, et par suite l'impédance des circuits dans les éléments 123 et 122. L'élément 122 est typiquement un commutateur actionné électriquement, ou par un moteur, et l'élément 123 est un circuit radio-électrique que l'on désire accorder par commande à distance ou qui peut être un dispositif électrique pour commander l'élément 122. Plus précisément, le circuit moteur 122 est prévu pour déplacer le commutateur ou bras de levier 104 entre les contacts 128 et 129. Le circuit accordable 123 est contrôlé d'une façon similaire par l'élément ou condensateur carbone-bore 130, dont la résistance varie en réponse au signal transmis à partir de l'élément émetteur 121.

En plus du mode de réalisation particulier décrit dans cet exemple, d'autres utilisations de la matière carbone-bore comme condensateur comprennent des circuits modifiés pour condensateurs, par exemple contenant des bobines d'arrêt et des condensateurs. D'une façon similaire, d'autres compositions choisies parmi les matières carbone-bore avec additions mentionnées au tableau I sont également utilisables pour ces applications.

Exemple 7. — Les fortes variations de la résistivité des matières carbone-bore sont très intéressantes pour des applications électroniques telles que des thermistors. La figure 9 montre comment on peut régler la résistivité sensiblement à n'importe quelle valeur désirée à une température donnée par contrôle de la composition. Il est particulièrement important pour contrôler à la fois la résistivité et la conductivité thermique de former des solutions solides de la matière carbone-bore avec d'autres éléments comme indiqué au tableau I. Des thermistors à grande sensibilité (forte variation de résistance pour une faible variation de température) ou d'une sensibilité voulue quelconque peuvent ainsi être produits en contrôlant le type et la quantité de l'addition utilisée avec la matière carbone-bore.

La figure 12 représente un thermistor formé à l'aide d'une matière carbone-bore 140 selon l'invention. Un exemple spécifique d'une telle composition est une matière carbone-bore contenant 0,001 % en poids de manganèse. Cette matière 140 est réunie d'une façon intime à des conducteurs métalliques 141 et 142, en cuivre ou en une autre matière bonne conductrice, et à des conducteurs extérieurs 143 et 144. Ces conducteurs sont connectés à un circuit extérieur. Ce dispositif est utilisé pour amortir ou niveler les pointes des surtensions dans un circuit électrique. Ce dispositif est utilisé aussi pour mesurer d'une façon très précise de faibles variations de la

température d'un milieu dans lequel le thermistor est placé.

La possibilité caractéristique de régler les propriétés semi-conductrices des alliages carbone-bore dopés les rend aussi très utilisables comme matières pour redresseurs.

Exemple 8. — Sur la figure 13, le dispositif 158 est un dispositif redresseur à contact par pointe conforme à l'invention. Le corps 151 en forme de disque est d'une façon appropriée une matière carbone-bore, telle que du bore contenant 6,5 % en poids de carbone et environ 0,01 % en poids de germanium. Pour les meilleures propriétés de redressement, le disque 151 ne doit pas avoir une épaisseur supérieure à 1,25 mm environ, et de préférence à 0,25 mm environ. La face inférieure du disque 151 est revêtue de cuivre, nickel ou d'autres métaux spécifiés ici comme matières conductrices de l'électricité pour réaliser un contact ohmique et former une surface conductrice pour le brassage ou le soudage à l'électrode 152 du disque qui est commodément une électrode en cuivre. La face supérieure du disque 151 n'est pas revêtue et l'électrode à pointe de contact 143, qui est avantageusement un chercheur en bronze phosphoreux ou en tungstène est pressée contre la face supérieure du disque 151 de façon à former un contact ohmique avec elle. On utilise avantageusement une pression correspondant à une force d'environ 50 g pour presser l'électrode à pointe de contact 153 contre le dessus du disque 151; toutefois, cette force peut varier d'environ 10 à environ 100 g pour le meilleur fonctionnement. L'extrémité supérieure du chercheur 153 est avantageusement brasée ou soudée à l'électrode 164 qui peut être une électrode en cuivre. Entourant et formant une enceinte autour du disque 151 et de l'électrode à pointe de contact 153, se trouve une enveloppe de verre 155. Des soudures verre-métal 156 et 157 fixent l'enveloppe 155 aux électrodes 164 et 152, respectivement. Un tel dispositif permet de maintenir autour du disque 151 n'importe quel type voulu d'atmosphère, y compris un vide poussé si on le désire. Il est très facile de former une ouverture dans l'enveloppe de verre pour réaliser l'atmosphère voulue à l'intérieur et de sceller ensuite ladite enveloppe pour maintenir cette atmosphère. Le dispositif 158 est ensuite connecté par des conducteurs électriques 159 et 160 à une source 161 de courant alternatif à redresser et à une charge électrique 162. La tension continue résultant du courant redressé qui passe dans le système apparaîtra aux bornes de la résistance 162. Une ligne 163 relie la source de courant alternatif 161 à la résistance ou charge 162, complétant le circuit électrique. La source de courant alternatif 161 peut être une source de courant de 110 V, 50 périodes, ou une autre source de courant alternatif de tension plus élevée ou plus faible.

Exemple 9. — Un type de transistor à jonctions 300 formé de matières du type *n* et du type *p* est représenté sur la figure 14. Le transistor représenté est du type *n-p-n*, mais le type *p-n-p* est également réalisable selon l'invention. La partie 301 entre les deux blocs terminaux 302 et 303 est appelée base et constitue une connexion commune entre les circuits d'entrée et de sortie. L'émetteur est désigné par la lettre E, la base par B et le collecteur par C. En général, le transistor 300 a son émetteur connecté à une borne d'entrée 305 et sa base connectée à travers une source de courant telle qu'une batterie 307 à une autre borne d'entrée 306. Le collecteur 303 du transistor est connecté à une borne de sortie 309 tandis que la base est connectée à travers une seconde source de courant telle qu'une batterie 308 à l'autre borne de sortie 304. Normalement, les batteries 307 et 308 sont agencées de façon que l'émetteur ait une polarité négative par rapport à la base, et que le collecteur soit positif par rapport à elle. Toutefois, dans certaines conditions, il est avantageux d'inverser les polarités des batteries 307 et 308. Un tel transistor carbone-bore est utilisable à des fins d'amplification ou pour toute application nécessitant des tubes à vide classiques tels que des triodes ou des dispositifs similaires. Des compositions typiques qui se sont révélées utilisables pour les transistors du type représenté sur la figure 14 sont les suivantes : (1) pour la matière du type *n*, 0,0001 atome pour cent de glucinium dans la matière carbone-bore (2) pour la matière du type *p*, 0,00001 atome pour cent de silicium dans la matière carbone-bore. Une gamme plus complète de compositions utilisables pour des applications dans les transistors est donnée au tableau I. Les matières à base de carbone et de bore servant de matières semi-conductrices du type *n* ou du type *p* sont éventuellement utilisées conjointement avec des matières semi-conductrices du type *p* ou du type *n* connues, comme le silicium, le germanium et le carbure de silicium.

Exemple 10. — Un exemple spécifique du refroidissement thermoélectrique de l'invention est un four à phosphore pour la production d'anhydride phosphorique, comme celui représenté sous une forme simplifiée sur la figure 15. La référence 400 désigne ici un corps de four dans lequel on fait arriver un courant de phosphore blanc liquide 401 et d'air 402 ou d'une autre source d'oxygène. L'oxydation du phosphore dégage une quantité énorme de chaleur qui doit être dissipée.

Les procédés de la technique antérieure pour dissiper la chaleur des brûleurs à phosphore étaient basés sur des jets d'eau de refroidissement, mais comme les parois du four sont à des températures supérieures à 800 °C, ces procédés sont coûteux.

On a maintenant trouvé qu'un brûleur à phosphore dont le courant de gaz de sortie 403 contient de l'anhydride phosphorique est facilement refroidi

en mettant en contact ce courant de gaz chaud avec une surface contenant une matière carbone-bore modifiée comme décrit ci-dessus, une matière préférée étant une matière carbone-bore qui contient en gros de 6,5 à 17 % en poids de carbone, de préférence de 7 à 16 % en poids, et plus particulièrement de 8 à 14 % en poids. Une matière spécifique contient 8 % en poids de carbone. Le corps de chaque élément carbone-bore A, B, C et D est connecté par des conducteurs électriques à un circuit électrique extérieur, de façon que le refroidissement thermoélectrique se produisant dans le corps du brûleur 400 produise de l'électricité. Les éléments thermoélectriques multiples sont connectés électriquement pour assurer un autorefroidissement en utilisant le circuit représenté sur la figure 8, qui représente un circuit type grâce auquel on dispose d'un type représenté sur la figure 15 peut être utilisé pour le refroidissement ou pour produire de l'énergie, suivant les besoins. L'élément 99 représente une batterie ou source d'énergie qui, lorsqu'elle est connectée à travers un contacteur 90, peut être utilisée pour refroidir les éléments A, B, C et D quand les résistances de charge 89 et le moteur 98 sont mis hors circuit par des interrupteurs appropriés. Quand on désire produire de l'énergie, la batterie 99 peut être mise hors circuit et l'un ou l'autre des éléments de charge 98 et 89, ou les deux, peuvent être alimentés par l'électricité produite par la chaleur transformée en énergie électrique par les éléments A, B, C et D.

Exemple 11. — Dans un autre mode de réalisation de l'invention, des éléments 51, à branches type *n* et à branches type *p*, sont assemblés comme représenté sur la coupe du dispositif 60 de la figure 4. Un avantage de ce type de dispositif de production d'énergie et de refroidissement est qu'une réalisation simplifiée est possible. L'élément 67 représente le revêtement intérieur d'un réacteur, d'un collecteur d'échappement, d'une canalisation ou d'un autre élément qu'il est souhaitable de refroidir ou dont la chaleur peut être absorbée pour être transformée en électricité. L'élément 68 représente un espace sous vide ou contenant de l'air ou une matière électriquement et thermiquement isolante. Les éléments 53 représentent des jonctions froides individuelles et des sections pour chaque combinaison *n* et *p*. La chaleur est extraite des éléments 53 par refroidissement par convection et rayonnement. Quand l'élément représenté sur la figure 4 doit servir de convertisseur d'énergie, une charge 59 est connectée à travers un interrupteur 54, avec l'interrupteur 52 ouvert, au dispositif 60. Avec un gaz chaud ou une source de chaleur à l'intérieur de l'élément 67, la chaleur passe à travers la paroi de l'élément 67, par les conducteurs des jonctions chaudes individuelles, les éléments 49, puis à travers chaque branche *n* et *p*, et ensuite à travers les parties de

refroidissement individuelles 53. Quand l'élément 60 doit être utilisé comme élément de refroidissement, l'interrupteur 54 est ouvert et l'interrupteur 52 est fermé, connectant l'élément 60 en série avec une source de courant 58 qui oblige le courant à passer en sens inverse du cas où l'élément produit de l'énergie électrique. Les branches non divisées *p* et *n* du dispositif représenté sur la figure 4 sont utilisées avec les branches individuelles *p* et *n* construites de la façon segmentée décrite à l'exemple 4 ou avec une seule matière à base de carbone-bore pour chaque branche. Le raccordement des matières aux jonctions chaudes et froides ainsi qu'aux barrières de diffusion entre les segments des diverses matières thermoélectriques est effectué par les diverses techniques, par exemple le pressage à chaud, présentées ici.

Les dispositifs thermoélectriques du type représenté sur la figure 4 sont particulièrement utiles pour la production d'énergie électrique quand ces dispositifs sont installés comme parties du système d'échappement d'automobiles, avions, bateaux, fusées et autres systèmes où une chaleur perdue à des températures de plus de 500 °C est disponible.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un dispositif thermoélectrique de production d'énergie fonctionnant à des températures allant de 400° à 1 950 °C qui comprend un premier élément contenant du bore en combinaison avec de 6,5 à 17 % en poids de carbone, et un second élément en contact électrique et thermique avec le premier, le second élément étant composé d'au moins une matière choisie parmi le carbone, le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le cobalt, le fer, le rhénium, le vanadium, le hafnium, le niobium, le titane, le tantale, le glucinium et les oxydes, borures, carbures, siliciures et nitrures de nickel, cobalt, fer, rhénium, vanadium, hafnium, niobium, titane, tantale et glucinium.

2° Des modes de réalisation présentant les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

a. Le dispositif fonctionne à des températures allant de 800° à 1.950 °C, le second élément est alors caractérisé par une conductivité électrique et une conductivité thermique au moins égales à la conductivité électrique et à la conductivité thermique, respectivement, du premier élément et des moyens permettent de relier électriquement les éléments respectifs à un circuit extérieur;

b. Le premier élément contient aussi, à l'état dispersé, au moins un élément chimique supplémentaire dans les proportions suivantes :

- 1 × 10⁻¹³ à 18 % en poids pour le groupe I A;
- 1 × 10⁻¹³ à 19 % en poids pour le groupe IV A;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes IB, IV B, V A et VI A;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B, et VIII.

3° Une matière génératrice thermoélectrique pour la production d'énergie qui consiste en bore contenant à l'état dispersé de 6,5 % à 17 % en poids de carbone en même temps qu'une matière modificatrice choisie parmi le silicium, l'aluminium, le glucinium, le magnésium, le germanium, l'étain, le phosphore, le titane, le zirconium, le hafnium, le cobalt, le manganèse et les terres rares du type 4f;

4° Un procédé pour la production d'énergie qui consiste à fournir de la chaleur à des températures de 400° à 1 950 °C à une extrémité d'un corps thermoélectrique tout en refroidissant son autre extrémité, ce corps étant muni de conducteurs électriques à ses extrémités chaude et froide, respectivement, et ce corps étant composé de bore dans lequel se trouve dispersée d'une façon intime une proportion de carbone comprise entre 6,5 et 17 % en poids;

5° Des modes de mises en œuvre présentant les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

a. Le bore contient à l'état intimement dispersé, en plus du carbone, des éléments chimiques supplémentaires dans les proportions suivantes :

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A, VI A;

1×10^{-13} à 25 % en poids, pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B, et VIII;

b. La proportion de carbone est comprise entre 7 et 16 % en poids.

6° Un procédé pour refroidir un milieu qui consiste à mettre en contact ce milieu avec une extrémité d'un corps thermoélectrique composé de bore dans lequel se trouve intimement dispersé du carbone à raison d'environ 10 % en poids, ce corps thermoélectrique comportant des conducteurs électriques qui lui sont connectés, et à faire passer un courant électrique polarisé à travers ce corps de façon que l'extrémité du corps soit refroidie et que le milieu en contact avec cette extrémité soit refroidi;

7° Un mode de mise en œuvre de ce procédé, selon lequel la proportion de carbone est comprise entre 6,5 et 17 % en poids et le bore contient aussi à l'état dispersé au moins un élément supplémentaire dans les proportions suivantes :

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B, et VIII.

8° Un dispositif permettant de produire de l'énergie électrique quand il est en contact avec une région

à haute température logée dans ce dispositif, qui comprend au moins trois corps thermoélectriques montés en série, le premier étant soumis à la plus haute température et comprenant du bore dans lequel se trouve dispersé du carbone à raison d'environ 10 % en poids, ce premier corps étant en contact avec un second corps thermoélectrique formé de phosphore d'indium et d'arsenic, le second corps étant en contact avec un troisième corps thermoélectrique choisi parmi le tellure de bismuth et le tellure de plomb.

9° Un procédé de contrôle de la température dans un conduit où s'écoule un fluide provenant d'une source de chaleur, conduit comprenant plusieurs sections disposées successivement le long du conduit, ces sections étant composées d'une matière contenant du bore modifié dans laquelle se trouvent dispersés de 6,5 à 17 % en poids de carbone et au moins un élément supplémentaire dans les proportions suivantes :

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII.

Ces sections étant connectées électriquement et disposées successivement de façon que lorsque le corps de refroidissement est placé en amont au plus près de la source de chaleur, avec les corps producteurs d'électricité en aval du corps de refroidissement, un état d'équilibre soit atteint entre les corps de refroidissement et de production d'énergie électrique pour réaliser un contrôle automatique de la température;

10° Un procédé pour refroidir un brûleur à phosphore, qui consiste à mettre en contact du phosphore élémentaire avec de l'oxygène, pour produire de la chaleur, et former un courant de gaz contenant de l'anhydride phosphorique, et à mettre en contact ce courant de gaz chaud avec une surface contenant un corps formé de bore dans lequel se trouve dispersé du carbone à raison de 6,5 à 17 % en poids, ce corps comportant des conducteurs électriques de façon que de l'électricité soit produite et enlevée du corps pour refroidir la surface précitée;

11° Un procédé pour la production d'un corps en bore contenant de 6,5 à 17 % en poids de carbone, qui consiste à presser ensemble du bore et du carbone en poudre dans les proportions désirées à une température allant de 1 200 °C au point de fusion et sous une pression de 3,5 à 3 500 kg/cm².

12° Un thermistor composé d'un corps de bore contenant à l'état dispersé de 6,5 à 17 % en poids de carbone et de deux conducteurs électriques en contact avec ce corps;

13° Un condensateur composé d'un corps de bore contenant à l'état dispersé de 6,5 à 17 % en

poids de carbone et au moins un autre élément dispersé dans les proportions suivantes :

1×10^{-6} à 15 % en poids pour le groupe I A ;

1×10^{-6} à 18 % en poids pour les groupes I B, IVA, IVB, VA, VIA ;

1×10^{-6} à 20 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B, et VIII.

14° Un procédé pour faire varier l'impédance d'un circuit électrique contenant, comme condensateur connecté par des conducteurs, un corps de bore contenant de 6,5 à 17 % en poids de carbone et, comme additif au moins un élément chimique dans les proportions suivantes ;

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A ;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A ;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A, VI A ;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII, qui consiste à appliquer une tension polarisée sur ce corps carbone-bore modifié ;

15° Un transistor qui comprend un émetteur, un collecteur et une base entre cet émetteur et ce collecteur, cette base étant composée de bore contenant de 6,5 à 17 % en poids de carbone et, comme addition, au moins un élément chimique dans les proportions suivantes :

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A ;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A ;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A ;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII.

16° Un redresseur à contact par pointe comprenant un corps de bore contenant à l'état dispersé de 6,5 à 17 % en poids de carbone et une électrode à pointe de contact attachée à ce corps ;

17° Un mode de réalisation de ce redresseur dans lequel le corps de bore contient, en plus du carbone, un autre élément chimique dispersé dans les proportions suivantes :

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A ;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A ;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A ;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, IIB, IIIA, IIIB, VB, VIB, VII et VIII,

et une surface conductrice est disposée sur une partie de ce corps de façon à faciliter les connexions électriques ;

18° Un dispositif électrique tel qu'un condensateur, un transistor, une diode, des appareils semi-conducteurs, un élément thermoélectrique, des éléments de chauffage et de refroidissement et des dispositifs analogues, caractérisés par le fait qu'au moins une partie du dispositif ou de l'élément comprend une matière composée de bore contenant à l'état dispersé d'environ 6,5 à environ 17 % en poids de carbone et, éventuellement, au moins un élément chimique supplémentaire dispersé dans les proportions suivantes :

Une proportion assez faible des terres rares du type 4f ;

1×10^{-13} à 18 % en poids pour le groupe I A ;

1×10^{-13} à 19 % en poids pour le groupe IV A ;

1×10^{-13} à 20 % en poids pour les groupes I B, IV B, V A et VI A ;

1×10^{-13} à 25 % en poids pour les groupes II A, II B, III A, III B, V B, VI B, VII B et VIII ;

19° Un mode de réalisation des dispositifs, éléments ou appareils spécifiés sous 18° dans lequel au moins une seconde partie du dispositif est en contact électrique et thermique avec la première, cette seconde partie étant constituée par au moins une matière choisie parmi le carbone, le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le cobalt, le fer, le rhénium, le vanadium, le hafnium, le niobium, le titane, le tantale, le glucinium et les oxydes, borures, carbures et nitrures de nickel, cobalt, fer, rhénium, vanadium, hafnium, niobium, titane, tantale et glucinium ;

Société dite :

MONSANTO CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

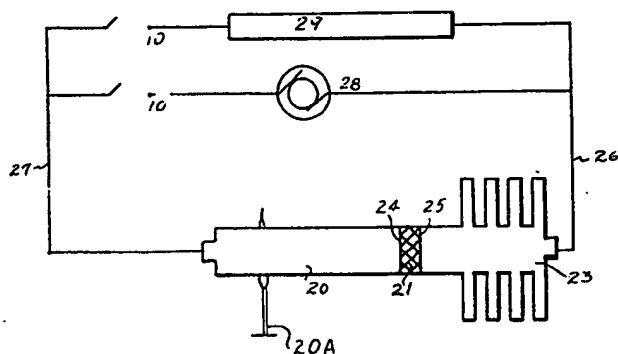


FIG. 2.

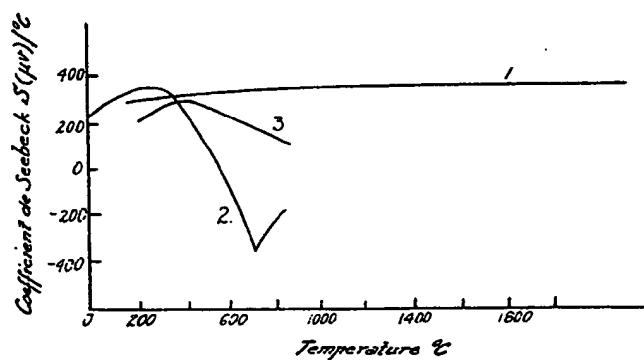
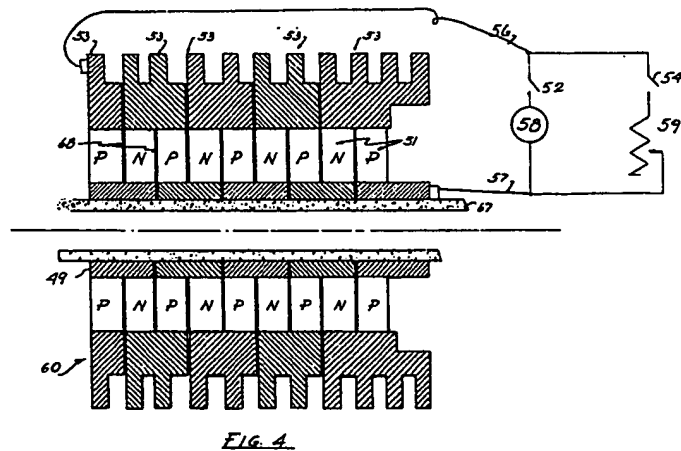
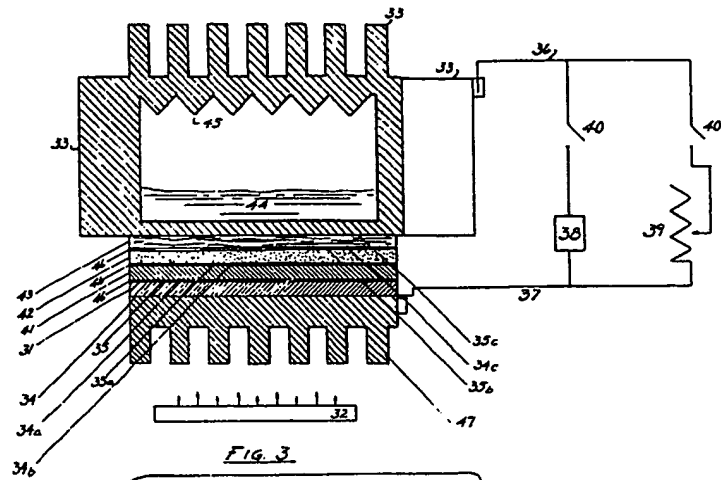


FIG. 1.

7 planches. - Pl. II



N° 1.338.927

Société dite :
Monsanto Chemical Company

7 planches. - Pl. III

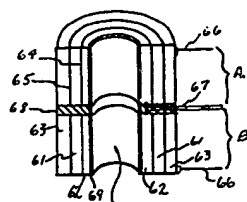


FIG. 5

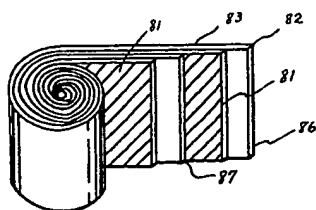


FIG. 7

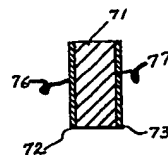


FIG. 6

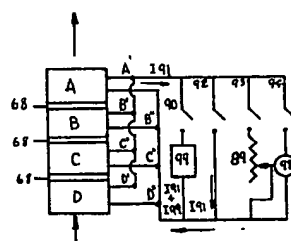


FIG. 8

N° 1.338.927

Société dite :
Monsanto Chemical Company

7 planches. - Pl. IV

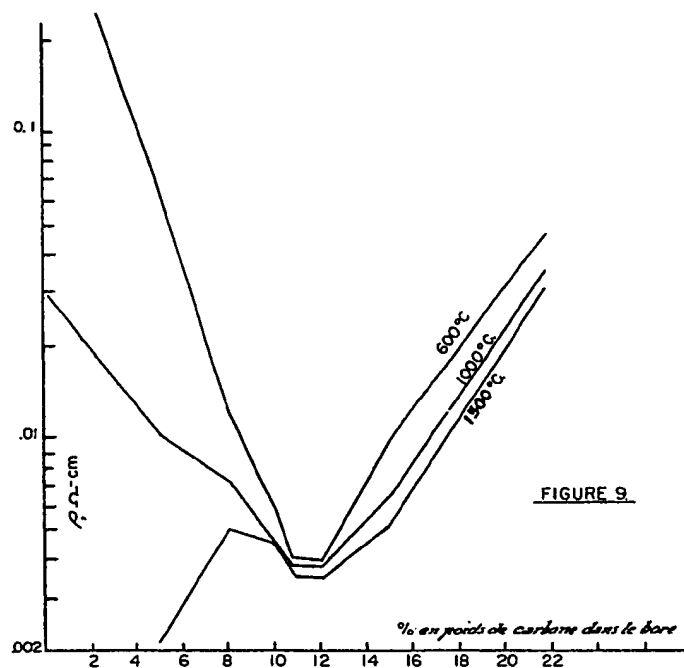


FIGURE 9.

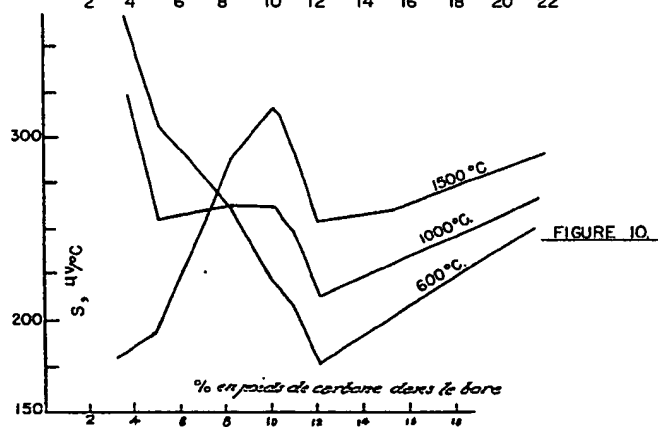
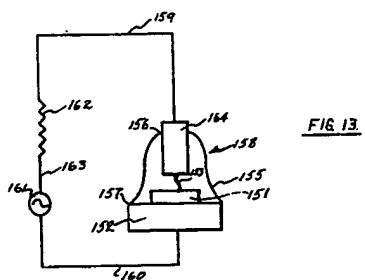
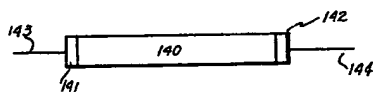
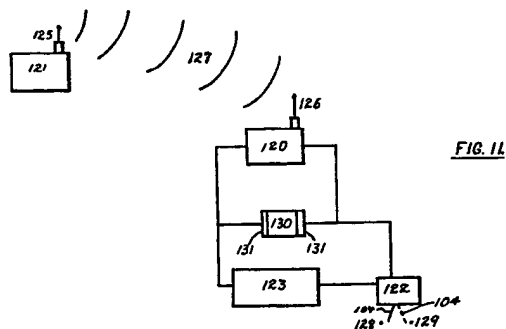


FIGURE 10.

N° 1.338.927

Société dite :
Monsanto Chemical Company

7 planches. - Pl. V



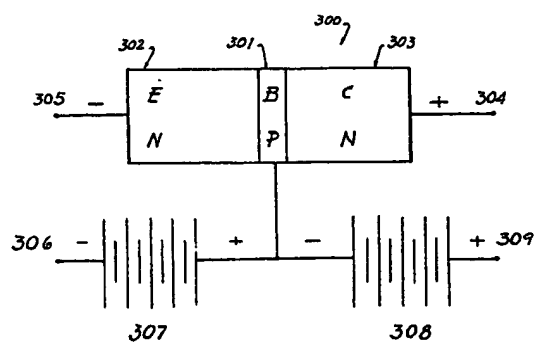


FIG. 14.

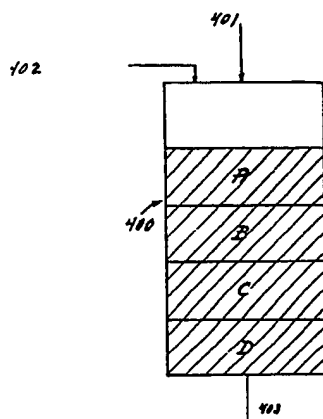


FIG. 15.

